

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 977.823

N° 1.401.599

Classification internationale

C 08 f

Polymères de fluorure de vinylidène, de tétrafluoroéthylène et d'acides oléfiniques.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 10 juin 1964, à 17 heures, à Paris.

Délivré par arrêté du 26 avril 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 de 1965.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 juin 1963, sous le n° 286.470, au nom de M. Frederic STILMAR.)

La présente invention concerne des copolymères de fluorure de vinylidène.

Les polymères préparés en copolymérisant le fluorure de vinylidène avec d'autres composés fluorés ont été longuement décrits dans la technique antérieure. Certains des brevets antérieurs dans ce domaine sont mentionnés à la première colonne du brevet américain n° 2.479.367, du 21 avril 1945, et l'un de ces brevets antérieurs qui mérite une mention particulière à propos de la présente invention est le brevet américain n° 2.468.054, du 28 février 1944, au nom de Thomas A. Ford. Ce brevet Ford décrit la copolymérisation de fluorure de vinylidène avec le tétrafluoroéthylène ou avec un mélange de tétrafluoroéthylène et d'un autre éthylène halogéné pour produire des polymères tenaces, stables à la chaleur, qui sont utiles comme matériaux de revêtement et d'isolation. Beaucoup des brevets plus récents se rapportant à la polymérisation du fluorure de vinylidène concernent la production de polymères élastomères du fluorure de vinylidène. Par exemple, le brevet américain n° 3.069.401, du 22 février 1960, décrit un copolymère élastomère d'hexafluoropropylène, de fluorure de vinylidène et d'agents aliphatiques de transfert de chaîne. Un autre brevet récent est le brevet américain n° 3.080.347, du 2 mars 1959, dans lequel est décrit un polymère vulcanisable de faible poids moléculaire préparé à partir de fluorure de vinylidène et de perfluoropropène en présence d'un acide carboxylique non saturé en alpha, bêta, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique.

Il a été mentionné ci-dessus à propos du brevet au nom de Ford que certains copolymères du fluorure de vinylidène comme les polymères fluorure de vinylidène-tétrafluoroéthylène sont utiles comme revêtements protecteurs. Ces copolymères peuvent être dissous dans des solvants organiques

et appliqués sur des surfaces de structures qui doivent être soumises à de sévères conditions d'exposition. Dans beaucoup de cas, ces solutions polymères sont combinées avec des pigments et d'autres véhicules de compositions de revêtement avant application sur la surface à protéger. Comme les copolymères du fluorure de vinylidène sont particulièrement stables, ils fournissent une protection de longue durée aux surfaces sur lesquelles on les applique. Par ailleurs, toutefois, ces copolymères présentent certains inconvénients. Ces matières n'adhèrent pas bien à la plupart des substrats sans adhésif; ainsi, l'utilisation du copolymère conjointement avec l'adhésif implique une certaine dose de travail supplémentaire et d'inconfort. De plus, l'adhésif est en général beaucoup moins stable que les copolymères du fluorure de vinylidène, et il en résulte que le revêtement protecteur devient défaillant longtemps avant que les propriétés utiles des copolymères ne soient épuisées.

La présente invention comprend de nouveaux copolymères du fluorure de vinylidène possédant des propriétés remarquables d'adhérence et de durabilité quand on les utilise comme revêtements protecteurs, ainsi que des procédés permettant de les préparer et les matériaux revêtus de tels copolymères. Ces copolymères se préparent à partir de matières connues qui ont été utilisées antérieurement pour la préparation de polymères de fluoroéthylène. Toutefois, la combinaison particulière de monomères copolymérisables de la présente invention et les proportions dans lesquelles ils se trouvent dans le produit polymère final n'étaient pas connues jusqu'ici, et cette combinaison dans les proportions spécifiées donne aux nouveaux polymères des propriétés d'adhérence, de solubilité et de durabilité qu'on ne trouve pas dans les produits de la technique antérieure.

Les nouveaux polymères de la présente inven-

65 2191 0 73 400 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

1

tion se préparent en copolymérisant sous des pressions de 5 à 1 000 atmosphères et à des températures de 60 à 140 °C au moins 50 % en poids de fluorure de vinylidène, de 2,5 à 49,5 % en poids de tétrafluoroéthylène, et de 0,1 à 10 % en poids d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé copolymérisable. La polymérisation s'effectue en présence d'un solvant pratiquement inerte et d'un initiateur à radicaux libres. Si on le désire, une proportion allant jusqu'à 50 % du poids du tétrafluoroéthylène peut être remplacée par un ester vinylique de formule $\text{CH}_2 = \text{CHO}_2\text{CR}$, dans laquelle R est un groupement alcoyle de 1 à 17 atomes de carbone.

Les compositions polymères obtenues dans la réaction de copolymérisation sont des matières solides filmogènes dispersées ou dissoutes dans le solvant de la réaction. Quand le produit final est obtenu à l'état dissous, la masse de réaction liquide peut être diluée au moyen d'alcool éthylique ou d'un autre solvant qui fait précipiter le produit polymère, après quoi ce dernier peut être recueilli par des moyens classiques comme la décantation ou la filtration.

Les chaînes polymères des produits de la présente invention contiennent au moins trois mailles différentes. Tout d'abord, il y a la maille $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ dérivée du fluorure de vinylidène. On a trouvé à l'analyse que les produits de la présente invention ont une teneur en fluorure de vinylidène d'au moins 50 à environ 97 % en poids.

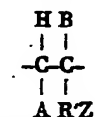
La seconde maille de la chaîne, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, dérive du tétrafluoroéthylène utilisé, et la teneur en tétrafluoroéthylène du produit final est d'environ 2,5 à 49,5 % en poids. Dans les cas où une portion du tétrafluoroéthylène est remplacée par un ester vinylique, le polymère contient une quantité sensiblement proportionnelle de mailles ayant la structure



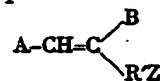
dans laquelle R est un groupement alcoyle de C_1 à C_{17} . Les esters vinyliques sont de préférence ceux d'acides gras saturés à chaîne droite ayant de 2 à 18 atomes de carbone, c'est-à-dire allant de l'acide acétique à l'acide stéarique.

La troisième maille de la chaîne des polymères de la présente invention dérive du composé aliphatique oléfiniquement non saturé utilisé comme corps en réaction, et la proportion de ces composés aliphatiques dans le polymère final est d'environ 0,1 à 10 % en poids. La structure de la maille de la chaîne dérivant du composé aliphatique oléfiniquement non saturé copolymérisable variera évidemment suivant l'acide, ester ou sel non saturé particulier choisi comme matière de départ. En raison de la variation dans le choix de ces matières, il est impossible de donner une représentation par un formu-

l'éveloppée simple de la maille de la chaîne. Toutefois, ces mailles peuvent être représentées par la formule empirique :



dans laquelle A est l'hydrogène, un radical alcoyle de C_1 à C_{10} ou $\text{R}'\text{Z}$; B est l'hydrogène, un radical alcoyle en C_1 ou C_2 , le chlore ou $\text{R}'\text{Z}$; R' est $-\text{C}_n\text{H}_{2n}$, où n est un nombre de 0 à 10 et Z est $-\text{CO}_2\text{R}''$, $-\text{SO}_3\text{R}''$ ou $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}'')_2$, R'' étant l'hydrogène, un radical alcoyle de C_1 à C_6 , un radical monochloro-alcoyle de C_1 à C_6 , un métal alcalin ou le groupement ammonium. Ces composés aliphatiques oléfiniquement non saturés ne doivent pas contenir plus de deux radicaux d'acides; par conséquent, A et B ne peuvent pas représenter simultanément $-\text{R}'\text{Z}$. Cette maille dérive de composés de formule empirique



les lettres dans cette dernière formule ayant les significations spécifiées ci-dessus.

On verra d'après la formule empirique ci-dessus que la troisième maille dans la chaîne des polymères de la présente invention dérive de composés qui peuvent être caractérisés comme des hydrocarbures aliphatiques oléfiniquement non saturés (ou des hydrocarbures aliphatiques halogénés) contenant 1 ou 2 radicaux acides choisis parmi $-\text{CO}_2\text{R}''$, $-\text{SO}_3\text{R}''$ et $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}'')_2$, où R'' est H, un radical alcoyle de C_1 à C_6 , un radical monochloro-alcoyle de C_1 à C_6 , un métal alcalin ou un groupement ammonium. Ces composés comprennent des acides mono- et dicarboxyliques, sulfoniques ou phosphoniques oléfiniquement non saturés; les esters d'alcoyles inférieurs de ces acides; et les esters d'halogéno-alcoyles inférieurs ainsi que les sels de ces acides. Des exemples particuliers de ces composés comprennent les acides carboxyliques aliphatiques suivants: acide acrylique, méthacrylique, alpha-chloroacrylique, crotonique, vinylacétique, allylacétique, 10-undécylénique, oléique, maléique, fumarique, itaconique, et leurs homologues. Les acides sulfoniques qui peuvent être utilisés comprennent l'acide éthylène sulfonique, l'acide 1-propène-1-sulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide 17-octadécènesulfonique, l'acide 2-butène-1,4-disulfonique, l'acide 2-méthylpropène-1,3-disulfonique, l'acide 2-sulfonyl-méthylpropène-3-sulfonique et leurs homologues. L'acide bêta-styrènesulfonique qui peut être classé comme un acide sulfonique aliphatique arylé a donné de bons résultats dans la présente invention. Dans les cas où il est souhaitable d'utiliser des esters d'acides sulfoniques, l'ester d'éthyle de l'acide éthylènesulfonique donnera des copo-

lymères avantageux. Les acides phosphoniques qui peuvent être utilisés comprennent l'acide vinylphosphonique, l'acide allylphosphonique, l'acide 17-octadécène-phosphonique, l'acide 2-butène-1,4-diphosphonique, l'acide 8-octadécène-1,18-diphosphonique, l'acide 2-phosphoryl-méthylpropène-3-phosphonique et leurs homologues. Les esters utilisables des acides ci-dessus comprennent les divers esters isomères de méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle et hexyle. Les esters de tert-butyle sont particulièrement préférés, et les esters de 2-chloroéthyle sont les esters d'halogéno-alcoyle préférés. En raison de leur nature hygroscopique, les monomères acides phosphoniques sont utilisés de préférence sous la forme d'esters et les monomères acides sulfoniques sous la forme de sels de métaux alcalins ou d'ammonium. Le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) et l'acide itaconique sont les matières de départ préférées.

Les points de fusion cristallins (135-150 °C) des polymères de la présente invention indiquent que ces polymères sont des matières ayant des masses moléculaires moyennes à élevées; c'est-à-dire qu'elles sont considérées comme ayant des masses moléculaires supérieures à 5 000, par exemple de 5 000 à 100 000. On a trouvé que la viscosité inhérente est un critère beaucoup plus utile des présents polymères que la masse moléculaire, car leur utilité comme matières de revêtement est en relation directe avec leurs viscosités inhérentes, et sans rapport avec la masse moléculaire. Les polymères de la présente invention ont des viscosités inhérentes comprises entre 0,35 et 2,0 sous la forme de solutions à 0,5 % en poids dans le diméthylformamide à 25 °C, et on préfère ceux ayant des viscosités inhérentes de 0,4 à 1,0. Les polymères de la présente invention dont les viscosités sont comprises entre ces limites ont des résistances à la traction supérieures à 5 kg/cm², et habituellement supérieures à plusieurs centaines de kilogrammes par centimètre carré. Ils sont encore assez flexibles, toutefois, pour résister au craquelage par flexion ou par dilatation et contraction des substrats sur lesquels ils peuvent être appliqués. La viscosité inhérente dérive de l'équation :

$$\eta_1 = \frac{1}{C} \log_{\eta} \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)$$

dans laquelle η est la viscosité mesurée de la solution à 0,5 % dans le diméthylformamide, η_0 est la viscosité mesurée du diméthylformamide pur, \log_{η} est le logarithme népérien et C est la concentration du polymère en grammes/100 cm³ de solution. La méthode de mesure utilisée est la méthode capillaire ou d'Ostwald. Pour plus de détails sur les mesures de viscosités, voir Weissberger, « Techniques of Organic Chemistry », vol. I, 1^{re} partie, 3^e édition, pages 689 et suivantes.

Les compositions préférées selon l'invention sont

des copolymères ayant de 65 à 80 % en poids de mailles dérivées du fluorure de vinylidène, de 15 à 30 % en poids de mailles dérivées du tétrafluoroéthylène (ou d'un mélange de tétrafluoroéthylène et d'ester vinylique dans les proportions spécifiées ci-dessus), et de 0,3 à 5,0 % en poids de mailles dérivées du composé aliphatique oléfiniquement non saturé. Ces polymères préférés doivent aussi avoir une viscosité inhérente de 0,4 à 1 sous la forme de solutions de 0,5 % dans le diméthylformamide à 25 °C.

Quand les polymères doivent être utilisés principalement comme revêtements protecteurs sur des matériaux de construction, la teneur en tétrafluoroéthylène ou en mélange du tétrafluoroéthylène avec l'ester vinylique ne doit pas être supérieure à environ 34,5 % en poids, tandis qu'une teneur de 15 à 30 % en poids est préférée. Des matières de revêtement pour usages spéciaux pour des appareils électriques et leurs composants comme les fils, condensateurs et résistances, exigent des propriétés électriques supérieures, dans une plus grande mesure que la résistance mécanique. Pour cette raison, des copolymères contenant de 40 % à 49,5 % de tétrafluoroéthylène sont préférés pour cette application, car ils ont une meilleure résistance aux arcs, à la saleté, à l'huile, et une plus grande insolubilité dans les solvants usuels. Ces polymères, cependant, peuvent être trop mous pour d'autres applications. Les esters vinyliques augmentent la solubilité du polymère sans altérer notablement les autres propriétés si on les utilise entre les limites spécifiées. Les esters vinyliques ajoutés ont aussi tendance à donner une meilleure capacité de coalescence à la température ambiante dans les revêtements transparents. Des esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle et le stéarate de vinyle sont des matières disponibles dans le commerce.

Il a été spécifié ci-dessus que les polymères de la présente invention se préparent en chauffant sous pression le fluorure de vinylidène, le tétrafluoroéthylène et les composés aliphatiques oléfiniquement non saturés en présence d'initiateurs à radicaux libres et d'un solvant organique pratiquement inerte. On connaît de nombreux solvants et de nombreuses combinaisons de solvants utilisables. Ils comprennent les acides gras saturés à chaîne droite de poids moléculaire assez faible comme l'acide acétique, des alcools tertiaires comme l'alcool butylique tertiaire ou l'alcool amylique tertiaire, des nitriles aliphatiques saturés à chaîne droite comme l'acétonitrile, des hydrocarbures perchloro-fluorés et des perfluoro-hydrocarbures comme le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, le perfluorodiméthylcyclobutane ou le perfluorodiméthylcyclohexane et certains esters inertes. Un ester particulièrement utilisable est l'acétate de 2,2,3,3-tétra-

fluoropropyle, qui est un solvant préféré. Son utilisation permet la préparation de polymères de poids moléculaire plus élevé d'une composition plus uniforme, dans des conditions identiques par ailleurs, que les autres solvants. On a utilisé aussi des combinaisons de solvants, comme le trichlorofluoroéthane avec l'acétonitrile ou l'acide acétique, l'alcool tert-butyle avec l'acide acétique, l'acide acétique avec le monochlorodifluorométhane ou l'acétate de tétrafluoropropyle avec l'acide acétique. La quantité de solvant utilisée doit être suffisante pour disperser ou dissoudre le produit polymère. D'une façon générale, le poids de solvant doit être au moins égal au poids des corps en réaction.

En général, des peroxydes organiques qui sont solubles dans le solvant de réaction sont utilisés comme initiateurs à radicaux libres. Aux températures au-dessous de 100 °C, des peroxydes d'acyles comme le peroxyde de dilauroyle ou le peroxyde de benzoyle sont très utilisables. Toutefois, si le composé oléfiniquement non saturé est un acide carboxylique libre comme l'acide acrylique ou méthacrylique, on doit utiliser des peroxy-esters comme le perbenzoate ou peracétate de tert-butyle. Dans les cas où la polymérisation ne se produit pas au-dessous de 100 °C, on peut utiliser des peroxy-esters et des températures plus élevées, par exemple de 100-120 °C. Dans les réactions qui sont particulièrement difficiles à amorcer, des peroxydes de di-tert-alcoyles comme le peroxyde de di-tert-butyle ou le peroxyde de di-tert-amyle à 120-140 °C sont recommandés. En général, la réaction doit être conduite à une température aussi basse que possible, car ceci réduit au minimum la tendance du solvant à participer à la réaction. Une autre méthode pour réduire au minimum la réaction du solvant consiste à utiliser des pressions plus fortes qui augmentent la concentration des monomères plus volatils comme le fluorure de vinylidène et le tétrafluoroéthylène dans le solvant de réaction. Ceci augmente la probabilité d'une propagation en chaîne plutôt que d'un transfert de chaîne avec le solvant. Des pressions assez fortes sont particulièrement utiles pour maintenir les températures à un minimum.

La copolymérisation est conduite dans un système étanche qui est prévu pour résister aux pressions utilisées dans le réacteur. Ces pressions peuvent aller de 5 atmosphères à des niveaux aussi élevés que 1.000 atmosphères. On peut utiliser des systèmes discontinus ou continus. Les matériaux de construction à utiliser pour le système de réaction n'exigent pas de considération particulière, en dehors du fait qu'ils doivent être capables de résister aux températures et pressions utilisées. En général, on utilise l'acier, les alliages « Monel », « Inconel », « Hastelloy » ou l'acier inoxydable.

Dans le système discontinu, les corps en réaction,

le solvant et l'initiateur sont introduits dans le récipient sous pression et chauffés, habituellement tandis qu'on agite, jusqu'à ce que la réaction s'arrête. Une fois amorcées, beaucoup de ces polymérisations sont exothermiques, et on doit prendre soin de maintenir un contrôle de la température. Une fois la réaction complète, tous les monomères gazeux n'ayant pas réagi sont évacués ou récupérés.

La masse liquide de réaction est ensuite diluée au moyen d'alcool éthylique ou d'un autre solvant qui fait précipiter complètement le produit polymère. Le produit précipité est ensuite lavé à l'alcool et séché. Le solvant de réaction peut être récupéré si on le désire, mais l'alcool doit être soigneusement éliminé car il générerait les polymérisations ultérieures.

Dans un procédé continu, qui est préféré, les monomères solides et liquides utilisés et l'initiateur sont dissous dans le solvant de réaction. La solution résultante est refoulée dans un récipient sous pression agité, qui est rempli de mélange de réaction à l'état liquide à la température de réaction désirée. En même temps, les monomères gazeux comme le fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène sont refoulés sous pression dans le récipient de réaction. Les corps en réaction sont admis dans le récipient dans les mêmes proportions que celles désirées dans le produit final. La pression dans le récipient est maintenue à la pression spontanée ou au-dessus par une soupape régulatrice de pression dans la canalisation d'évacuation qui s'ouvre quand sa pression de décharge est atteinte. Comme les corps en réaction sont continuellement refoulés dans le récipient, le produit est continuellement déchargé du système à travers la soupape régulatrice de pression. Le produit final liquide est habituellement dilué au moyen d'alcool ou d'un autre solvant pour précipiter complètement le copolymère qui est ensuite traité comme dans le procédé discontinu. Le procédé continu donne un produit plus uniforme que le procédé discontinu, probablement en raison du fait qu'une opération continue rend possible le maintien de concentrations plus uniformes des corps en réaction à tous moments. Dans un procédé discontinu, les concentrations des corps en réaction varient à mesure qu'ils sont consommés. Quand on met en œuvre le procédé d'une manière continue, il est particulièrement préférable d'utiliser l'acétate de 2,2,3,3-tétrafluoropropyle comme solvant de réaction. Les pressions pour ce procédé sont de préférence supérieures à la pression spontanée, et plus particulièrement d'environ 55 à 65 atmosphères.

La température de réaction préférée dans la plupart des cas est comprise entre 80 °C et 100 °C. Les débits sont réglés de façon qu'on obtienne la conversion maximale, ce qui implique habituellement des temps de séjour moyens de une heure et demie à trois heures dans les conditions préférées

spécifiées. Il est bien entendu qu les conditions préférées varient un p u avec la combinai n d monomères qu'on utilise.

Les polymères de la présente inventi n possèdent plusieurs propriétés qui les rendent particulièrement utiles c mme matière de revêtement. Ce sont des compositions stables présentant une bonne résistance à la déchirure, et elles possèdent une excellente résistance à la détérioration par expositi n aux intempéries. Elles sont solubles dans de n mbreux solvants organiques, ce qui les rend relativement faciles à appliquer sur la surface à protéger. De plus, la plupart des polymères sont solubles dans des solvants comme les méthyléthylcétones qui sont des solvants classiques pour les compositions de revêtement. La particularité la plus importante, toutefois en ce qui concerne l'utilisation de ces polymères comme compositions de revêtement, est leur capacité d'adhérence à la surface sur laquelle on les applique. Comme on l'a mentionné précédemment, les polymères de fluorure de vinylidène de la technique antérieure p saient des problèmes à propos de leur adhérence.

Les revêtements préparés à partir des compositions de polymères de la présente invention sont utiles avec un certain nombre de substrats comprenant des métaux, tant ferreux que non ferreux, le bois, les matières plastiques vinyliques rigides, les matières consistant en fibres de verre liées par un polyester, le ciment ou béton, les briques, etc. Ils sont particulièrement utiles sur les métaux de c nstruction comme l'aluminium, y compris l'aluminium ayant subi un traitement de surface, comme l'aluminium anodisé, le zinc, le chrome, le fer galvanisé, le fer, l'acier, le laiton, le cuivre, l'étain et le magnésium. Pour préparer des revêtements au moyen des polymères de la présente invention, une solution du polymère dans un s lvant cétonique est appliquée sur la surface, et on laisse évaporer le solvant dans les conditions ordinaires. Le revêtement sec peut être soumis ensuite à un court traitement thermique, par exemple à une température de 150 à 200 °C pendant une à deux minutes. Le caractère désirable du traitement thermique varie à la fois avec la surface qu'on revêt et avec le polymère qu'on utilise. Quand on revêt des métaux comme l'aluminium, le zinc ou le chrome ou quand le polymère contient des mailles dérivées d'un ester, un chauffage est recommandé. L'épaisseur du revêtement est variable à v lonté et elle est réglée par le contrôle de la c ncentration du polymère dans la solution et de la quantité de solution utilisée. Des revêtements d'une épaisseur de 25 microns se sont révélés particulièrement convenables pour la plupart des applications. Des solutions contenant de 10 à 25 % en poids du polymère dans la méthyléthylcétone se sont révélées particulièrement utiles, mais on peut utiliser

des concentrations comprises entre des limites bien plus larges. L'expérience a montré que certains polymères d nent de meilleurs résultats que d'autres p ur les revêtements transparents sur certains substrats. Les polymères c ntenant l groupement acide phosphorique d nent les meilleurs résultats avec l'aluminium et le chrome. Les meilleurs résultats avec l'acier, l'acier revêtu d'une couche d'impression organique comme au moyen des peintures d'impression minium-huile de lin, de résines époxy et de vinylidioxolane, le fer galvanisé, le cuivre, le laiton et la plupart des polymères organiques, sont obtenus avec des polymères pigmentés contenant de l'acide itaconique. Les polymères contenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs esters sont utiles aussi dans des revêtements pigmentés. Habituellement, on utilise de 20 à 60 parties du pigment finement divisé pour 100 parties de polymère. Des pigments comme le bioxyde de titane et la phtalocyanine de cuivre donnent de bons résultats dans le revêtement par le polymère. L'incorporation du pigment dans une solution du polymère s'effectue d'une manière classique. Par exemple, on peut passer au broyeur à boulets le pigment avec la solution de polymère.

Les exemples non limitatifs suivants montreront bien comment la présente invention peut être mise en œuvre. A moins d'indication contraire, toutes les parties sont en poids. Les résultats d'analyse rapportés dans ces exemples ont été obtenus par les méthodes suivantes : Les analyses élémentaires ont été effectuées en utilisant les méthodes normales. Les groupements acides libres dans les polymères ont été déterminés en dissolvant un échantillon pesé du polymère dans un solvant convenable et en titrant au moyen d'une solution normalisée d'hydroxyde de potassium. Les copolymères ont été analysés aussi par analyse de l'absorption dans l'infra-rouge et par une technique de résonance magnétique nucléaire. Dans les spectres de résonance magnétique nucléaire de solutions des polymères, des pics caractéristiques apparaissent dus à : (a) deux groupements $-CF_2-$ adjacents; et (b) un groupement $-CF_2-$ adjacent à un groupement $-CH_2-$. Par étalonnage en utilisant une matière polymère connue contenant du fluorure de vinylidène et du tétrafluoroéthylène, on utilise ces deux pics pour calculer le rapport :

$$\frac{\text{Poids de } CF_2=CH_2}{\text{Poids de } CF_2=CH_2 + CF_2=CF_2} \times 100$$

Dans les spectres infra-rouges de solutions de poids normaux de polymères contenant des mailles dérivées d'esters le groupement ou les groupements carbonyle donnent des pics d'absorption à 5,6 microns. Ce diagramme d'absorption à 5,6 microns est comparé à l'absorption à 3,3 microns où les pics d'absorption sont dus aux liaisons C-H. Le rapport obtenu est directement proportionnel au pour-

centag en poids de groupement carbonyle de l'ester présent, le facteur de proportionnalité étant déterminé d'après des matières de référence connues.

Exemple 1. — Dans un récipient sous pression capable de résister à une pression interne de 750 atmosphères, on place un mélange de 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tertiaire, 0,2 partie de peroxyde de di-tert-butyle et 7,92 parties (4,3 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle). On ajoute ensuite dans le récipient de réaction 35 parties (19,1 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (76,6 %) de fluorure de vinylidène. Le récipient scellé est maintenu à 135 °C pendant huit heures et demie. Pendant cette période de chauffage, le récipient est continuellement agité par balancement. On refroidit ensuite le récipient à la température ambiante et le mélange de réaction visqueux est enlevé du récipient de réaction et dilué au moyen de 400 parties d'alcool éthylique. Les matières solides précipitées sont recueillies et lavées à l'alcool éthylique, donnant 127 parties de polymère. Une solution à 0,5 % en poids du polymère dans le diméthylformamide a une viscosité inhérente de 0,36 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,4 %, ce qui indique 3,0 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 74,5$$

72,0 % en poids de fluorure de vinylidène;

25,0 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Une solution à 12 % du polymère dans le diméthylformamide est appliquée sur de l'aluminium brillant propre et cuite au four pendant deux minutes à 180 °C, puis trempée dans l'eau. L'aluminium revêtu est exposé aux éléments en plein air. Après une année d'exposition, l'aluminium est encore brillant; il n'y a pas de trace de corrosion aux bords et pas de signe de décollement. Un panneau similaire d'aluminium brillant non revêtu est exposé aux mêmes conditions et il est terne et paraît altéré après seulement six mois.

Un autre morceau d'aluminium brillant est revêtu comme ci-dessus, puis plongé pendant un mois dans une solution aqueuse bouillante à 5 % de chlorure de sodium. Il n'y a pas de corrosion à travers la pellicule bien qu'il y ait un peu de corrosion à une entaille faite dans la pellicule.

Un revêtement de 25 microns est appliqué à partir d'une solution à 12 % dans la méthyléthylcétone sur une bande d'acier galvanisé. Après exposition aux éléments pendant trois mois, il n'y a pas de signe de dégradation ou de rouille, même à l'endroit où une entaille a été faite dans le revêtement.

Un morceau similaire d'acier sans revêtement

est extrêmement rouillé après une exposition de trois mois.

En plus de l'essai ci-dessus, un essai rapide et commun a été mis au point pour évaluer l'adhérence des polymères de la présente invention. Cet essai est dit essai « Grid-Bend-Boil ». Il consiste à appliquer une solution à 12 % du polymère dans la méthyléthylcétone sur une bande d'aluminium brillant de façon à obtenir un revêtement de 25 microns. L'aluminium revêtu est ensuite chauffé pendant une minute à 200 °C et trempé dans l'eau. La pellicule de polymère est ensuite rayée de hachures croisées, à raison de huit traits dans chaque direction, espacés de 3 mm environ. La bande d'essai est ensuite courbée (pliée) dans la zone hachurée avec le revêtement à l'extérieur pour former un coude de 180° environ. La bande d'essai pliée est ensuite plongée dans l'eau bouillante et elle y est maintenue pendant au moins une heure. Après l'enlèvement de l'eau, la bande d'essai revêtue est alors examinée en ce qui concerne les signes de défaillance de la pellicule, indiqués par un changement d'aspect de l'aluminium brillant au-dessous de la pellicule. On examine l'adhérence en collant un morceau de ruban sensible à la pression sur la zone hachurée. Le ruban est collé sur les deux côtés de la bande coudée et sur le coude. Ce ruban est ensuite arraché de la bande métallique revêtue. Une bonne adhérence est indiquée quand aucune partie du revêtement n'est enlevée avec le ruban. Une assez bonne adhérence est indiquée quand l'adhérence est défectueuse seulement au coude, tandis qu'une adhérence médiocre est indiquée quand le revêtement est enlevé dans toute la zone hachurée. Dans les cas où l'adhérence est mauvaise, le revêtement entier se décolle de la surface de la pièce d'essai.

Quand le produit du présent exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire et son adhérence est classée comme bonne; c'est-à-dire qu'aucune partie du revêtement n'est enlevée quand on applique le ruban sensible à la pression et qu'on l'arrache. Il n'y a pas de trace de changement d'aspect de l'aluminium se trouvant sous la pellicule de polymère. A titre de comparaison, un copolymère fluorure de vinylidène-tétrafluoroéthylène (environ 80 % en poids de fluorure de vinylidène, 20 % de tétrafluoroéthylène) préparé conformément au brevet américain n° 2.468.054 précité, est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil » décrit ci-dessus. La pellicule de polymère se décolle complètement du métal durant cet essai.

Exemple 2. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 157 parties d'acide acétique, 117 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,5 partie de peroxyde de dialauroyle, 6,5 parties (3,3 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), 38 parties (19,5 %) de tétrafluoroéthylène et 150 par-

ties (77,2 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 69-75 °C pendant quatre heures, puis à 75-86 °C pendant quatre heures. Après refroidissement, le polymère est isolé comme précédemment, avec un rendement de 108 parties. Une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide a une viscosité inhérente de 0,66 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,4 %, ce qui indique 3,0 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_3=\text{CF}_2} \times 100 = 73$$

70,6 % en poids de fluorure de vinylidène;
26,4 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Une solution à 12 % du polymère dans la méthyléthylcétone est appliquée sur un panneau d'acier étamé dégraissé à l'acétone, de façon à former un revêtement de 25 microns. Le revêtement est cuit au four à 200 °C pendant une minute, puis trempé dans l'eau. Le panneau est exposé aux éléments pendant six mois, et il ne présente aucun signe de rouille ou d'autre corrosion. Un panneau non revêtu est couvert de rouille après une période similaire. L'essai « Grid-Bend-Boil » sur l'aluminium revêtu indique une bonne adhérence, et aucun changement dans l'aspect de l'aluminium brillant sous la pellicule transparente.

Exemple 3. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 98 parties d'alcool tert-butylque, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 1,32 partie (0,6 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), 38 parties (20,1 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (79,3 %) de fluorure de vinylidène. Le mélange de polymérisation est chauffé pendant deux heures à 68-95 °C. Le polymère est isolé comme précédemment; rendement : 112 parties. La viscosité inhérente d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,54 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,1 %, ce qui indique 0,75 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_3=\text{CF}_2} \times 100 = 71$$

70,5 % en poids de fluorure de vinylidène;
28,8 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules de ce polymère sont troubles. Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

On dissout 30 parties du polymère dans 240 parties de méthyléthylcétone, puis on ajoute 15 parties de pigment bioxyde de titane rutile et on passe le mélange au broyeur à boulets pendant toute une nuit. La dispersion résultante est appliquée sur un panneau d'aluminium, donnant un revêtement blanc qui est cuit au four à 200 °C pendant une minute. Un essai de 1 500 heures à l'appareil

d'exposition accélérée aux intempéries n'indique pas de changement notable dans l'aspect du revêtement.

Exemple 4. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 194 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 1,32 partie (0,5 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), 5 parties (2,5 %) de tétrafluoroéthylène et 195 parties (97,0 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation pendant quatre heures à 63-68 °C. Le polymère est isolé comme précédemment; rendement : 71 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,44 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,1 %, ce qui indique 0,75 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle).

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_3=\text{CF}_2} \times 100 = 94$$

93,2 % en poids de fluorure de vinylidène;
6,0 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules du polymère sont troubles. Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 5. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 194 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 2,64 parties (1,4 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), 4,5 parties (2 %) de butyrate de vinyle, 38 parties (20,5 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (75,6 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation pendant 3 heures à 60-70 °C. On isole le polymère comme précédemment, avec un rendement de 134 parties. La viscosité inhérente d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,70 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,2 %, ce qui indique 1,5 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle). Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,288$, ce qui indique 0,71 % de carbonyle, soit 2,90 % de butyrate de vinyle :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_3=\text{CF}_2} \times 100 = 76$$

72,7 % en poids de fluorure de vinylidène;
22,9 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit du présent exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement d'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 6. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butylque, 0,4 partie de peroxyde

de dilauroyle, 1,0 partie (0,5 %) d'acide acrylique, 40 parties (20,0 %) de tétrafluoroéthylène et 160 parties (80,0 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 80-157 °C pendant une heure. On isole le polymère comme précédemment, avec un rendement de 68 parties. La viscosité inhérente sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,58 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : titrage du groupement acide carboxylique 0,15 meg de KOH par gramme de polymère, ce qui indique 1,1 % d'acide acrylique :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 69,5$$

68,7 % en poids de fluorure de vinylidène;

30,2 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand on soumet le produit du présent exemple à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication de changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 7. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 131 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butyle, 0,3 partie de perbenzoate de tert-butyle, 5,3 parties (2,4 %) d'acide acrylique, 9,3 parties (4,9 %) d'acétate de vinyle, 38 parties (18,7 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (73,9 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 100-110 °C pendant 2 heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 85 parties. La viscosité inhérente d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,41 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,745$, ce qui indique 1,82 % de carbonyle d'ester, soit 5,6 % d'acétate de vinyle. Titrage du groupement acide carboxylique 0,10 meg de KOH par gramme de polymère, soit 0,72 % d'acide acrylique :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 73$$

68,3 % en poids de fluorure de vinylidène;

25,4 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la couche de polymère.

Exemple 8. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 194 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 4,4 parties (2,8 %) d'acrylate de tert-butyle, 35 parties (19,4 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (77,8 %) de

fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 60-65 °C pendant une heure, puis à 65-75 °C pendant dix heures et à 85 °C pendant une heure. On isole le polymère comme précédemment; rendement 136 parties. La viscosité inhérente sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,81 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 77$$

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,115$, ce qui

indique 0,282 % de carbonyle, soit 1,3 % d'acrylate de tert-butyle;

76 % en poids de fluorure de vinylidène;

22,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand on soumet le produit de cet exemple à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 9. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butyle, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 4,6 parties (2,4 %) d'acétate de vinyle, 1,8 partie (0,8 %) d'acrylate de tert-butyle, 40 parties (19,3 %) de tétrafluoroéthylène et 160 parties (77,3 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 60-70 °C pendant une heure. On isole le polymère comme précédemment; rendement 106 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,64 à 25 °C. Les pellicules du polymère sont transparentes.

On dissout 30 parties du polymère dans 240 parties de méthyléthylcétone et on ajoute 15 parties de pigment bioxyde de titane rutile.

Après passage au broyeur à boulets pendant toute une nuit, on applique le mélange sur un panneau de bois de construction en sequoia, ce qui donne un revêtement blanc ayant une bonne adhérence et une bonne résistance aux intempéries. L'application de la solution de polymère sans le pigment sur un panneau de sequoia donne aussi un revêtement ayant une bonne adhérence et une bonne résistance aux intempéries. Le revêtement non pigmenté a une transparence de 98 % au rayonnement solaire; ainsi, si le substrat est sensible à la lumière solaire, on préfère les revêtements pigmentés.

Exemple 10. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butyle, 0,3 partie de perbenzoate de tert-butyle, 2,0 parties (1,0 %) d'acide méthacrylique, 27,9 parties (14,5 %) d'acétate de vinyle,

35 parties (16,9 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (67,7 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 108-122 °C pendant dix heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 161 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,49 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 1,54$, ce qui indique 3,8 % de carbonyle d'ester, soit 11,7 % d'acétate de vinyle.

Titration du groupement acide carboxylique 0,06 mg de KOH par gramme de polymère, soit 0,52 % d'acide méthacrylique :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 74,5$$

65,3 % en poids de fluorure de vinylidène;

22,5 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Une solution à 12 % du polymère dans la méthyléthylcétone contenant 12 % de poudre de zinc est appliquée sur un panneau d'acier muni d'une couche d'impression au phosphate. Après huit mois d'exposition aux intempéries, le panneau revêtu ne présente pas de signes de rouille, même là où le revêtement a été coupé.

Quand on soumet le produit du présent exemple à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 11. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butyle, 0,2 partie de peroxyde de di-tert-butyle, 2,0 parties (1,0 %) d'acide méthacrylique, 8,52 parties (4,3 %) de stéarate de vinyle, 38 parties (19,2 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (75,6 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 120-135 °C pendant dix heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 157 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,46 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,30$, ce qui indique 0,74 % de carbonyle d'ester, soit 8,2 % de stéarate de vinyle;

Titration du groupement acide carboxylique 0,105 mg de KOH par gramme de polymère, soit 0,9 % d'acide méthacrylique;

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 75,0$$

68,2 % en poids de fluorure de vinylidène;

22,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules de ce polymère sont troubles. Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 12. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 194 parties de 1,1,2 trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 105 parties d'acide acétique, 0,3 partie de perbenzoate de tert-butyle, 1,0 partie (0,6 %) d'acide méthacrylique, 35 parties (19,9 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (79,6 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 110-128 °C pendant 4 heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 52 parties. Le polymère a un point de fusion cristallin de 141 °C. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,71 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Titration du groupement acide carboxylique 0,39 mg de KOH par gramme de polymère, soit 0,34 % d'acide méthacrylique;

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 76$$

75,6 % en poids de fluorure de vinylidène;

24,0 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 13. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 155 parties de 1,1,2 trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,4 partie de perbenzoate de tert-butyle, 5,0 parties (2,4 %) de méthacrylate de méthyle, 40 parties (19,5 %) de tétrafluoroéthylène et 160 parties (78,1 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 100-105 °C pendant une heure, puis à 105-120 °C pendant dix heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 110 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,55 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 73$$

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,160$, ce qui indique 0,392 % de carbonyle, soit 1,1 % de méthacrylate de méthyle;

72,0 % en poids de fluorure de vinylidène;

26,9 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules de ce polymère sont troubles.

Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 14. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 52,5 parties d'acide acétique, 233 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,2 partie de peroxyde de di-tert-butyle, 3,5 parties (2,0 %) de méthacrylate de tert-butyle, 35 parties (19,6 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (78,4 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 120-134 °C pendant environ neuf heures et demie. On isole le polymère comme précédemment; rendement 139 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,58 à 25 °C.

L'analyse du polymère donne les résultats suivants :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 73$$

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,132$, ce qui

indique 0,32 % de carbonyle d'ester, soit 1,5 % de méthacrylate de tert-butyle;

71,8 % en poids de fluorure de vinylidène;

26,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

On applique un revêtement de 25 microns du polymère sur une bande de magnésium à partir d'une solution dans la méthyléthylcétone et on le cuit au four à 210 °C pendant une minute, puis on le trempe dans l'eau. La bande revêtue, après avoir été exposée aux intempéries pendant dix mois, ne présente pas de signe de corrosion ou de dégradation. Une bande de magnésium similaire non revêtue est terne et présente des signes de corrosion après dix mois dans les mêmes conditions.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 15. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 194 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,4 partie de peroxyde de dilauroyle, 0,9 partie (0,5 %) de méthacrylate de tert-butyle, 35 parties (19,9 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (79,6 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 80-101 °C pendant dix heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement 105 parties. Le polymère a un point de fusion cristallin de 143 °C. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,70 à 25 °C.

L'analyse partielle du polymère donne les résultats suivants :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 72$$

La liaison carbonyle d'ester à 5,6 microns est présent dans le spectre infrarouge.

Un revêtement de 25 microns du polymère est appliqué à partir d'une solution dans la méthyléthylcétone sur de l'acier galvanisé ayant une couche d'impression au phosphate. Le revêtement est cuit au four pendant une minute à 200 °C, puis trempé dans l'eau. Après exposition aux intempéries pendant neuf mois, il ne se produit pratiquement aucun changement. Un échantillon du même acier galvanisé prétraité présente des signes de dégradation après neuf mois d'exposition dans les mêmes conditions.

On applique un revêtement similaire sur de l'acier galvanisé non muni d'une couche d'impression, sans cuisson au four. Après trois mois d'exposition aux intempéries, il n'y a pas de trace de corrosion ou de dégradation.

Quand on soumet le produit de cet exemple à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 16. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 105 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butylque, 0,4 partie de peroxyde de dilauroyle, 0,9 partie (0,5 %) de méthacrylate de tert-butyle, 4,6 parties (2,5 %) d'acétate de vinyle, 40 parties (21,5 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (75,5 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 78-95 °C pendant plus de sept heures. On isole le polymère comme précédemment. Rendement 104 parties. La pellicule est transparente avec une bonne résistance à la déchirure. L'essai « Grid-Bend-Boil » effectué sur de l'aluminium brillant revêtu indique une bonne adhérence. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,64 à 25 °C.

L'analyse partielle du polymère sec donne les résultats suivants :

Rapport infrarouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,535$, ce qui indique 1,32 % de carbonyle d'ester en poids;

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 69,0$$

Sur une bande d'acier munie d'une couche d'impression au phosphate, on applique un revêtement de 100 à 130 microns de poly bis 2-(2,3-dihydro-4H pyranol) méthyl itaconate. On applique ensuite un revêtement de 25 microns du polymère du présent exemple sous la forme d'une solution dans la méthyléthylcétone, sans cuisson au four. L'échantillon d'acier résultant est exposé aux

intempéries pendant trois mois et ne présente pas de trace de rouille.

Un panneau d'acier au carbone (qualité pour automobiles) est revêtu d'une couche d'impression pour acier du commerce contenant du zinc métallique.

On applique ensuite le polymère du présent exemple sous la forme d'une solution dans la méthyléthylcétone, puis on cuit au four à 200 °C pendant deux minutes. Après six mois d'exposition aux intempéries, il n'y a pas de signe de corrosion ou de dégradation sous la pellicule, même à un endroit hachuré jusqu'au métal de support.

Exemple 17. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 131 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butylque, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 2,0 parties (1,1 %) de 2-méthallyloxyéthylphosphonate de diéthyle [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$], 35 parties (19,8 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (79,1 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 65-75 °C pendant une heure, puis à 90 °C pendant quatre heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 67 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,51 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants : phosphore 0,2 %, ce qui indique 2,1 % d'oxyéthylphosphonate de diéthyl-2-méthallyle.

$$\frac{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 57,5$$

56,2 % en poids de fluorure de vinylidène;
41,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules du polymère sont troubles. L'essai « Grid-Bend-Boil » sur de l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 18. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 59 parties d'acétonitrile, 233 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,3 partie de perbenzoate de tert-butyle, 2,0 parties (1,1 %) d'acide vinylacétique, 35 parties (19,9 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (79,1 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 110-125 °C pendant onze heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 61 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,42 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Titrage du groupement acide carboxylique : 0,05 meg de KOH par gramme de polymère, ce qui indique 0,44 % d'acide vinylacétique.

$$\frac{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 71$$

70,7 % en poids de fluorure de vinylidène;
28,8 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 19. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 131 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butylque, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 1,0 partie (0,5 %) d'itaconate de diméthyle, 38 parties (20,1 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (79,4 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 80-90 °C pendant deux heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 65,3 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,63 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Rapport infra-rouge $\frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,138$, ce qui indique 0,34 % de carbonyle d'ester, soit 0,96 % d'itaconate de diméthyle.

$$\frac{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 67$$

66,3 % en poids de fluorure de vinylidène;
32,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit de cet exemple 1 est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 20. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 131 parties d'acide acétique, 80 parties d'alcool tert-butylque, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 2,0 parties (1,0 %) de vinylsulfonate de sodium, 35 parties (17,7 %) de tétrafluoroéthylène et 160 parties (81,3 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 60-65 °C pendant une heure, puis à 65-75 °C pendant douze heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 83 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,49 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Soufre 0,31 %, ce qui indique 1,2 % de vinylsulfonate de sodium.

$$\frac{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de } \text{CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 72$$

71,1 % en poids de fluorure de vinylidène;
27,7 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Les pellicules du polymère sont troubles. Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur de l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 21. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 158 parties d'acide acétique, 116 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,3 partie de peroxyde de di-tert-butyle, 1,0 partie (0,5 %) de vinylacétonitrile, 38 parties (20,1 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (79,4 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 115 °C pendant une heure, puis à 140 °C pendant huit heures. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 116 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,37 à 25 °C.

L'analyse partielle (spectres de résonance magnétique nucléaire) du polymère sec donne les résultats suivants :

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 72$$

Les pellicules de ce polymère sont troubles. Toutefois, l'essai « Grid-Bend-Boil » sur de l'aluminium brillant indique une bonne adhérence.

Exemple 22. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 158 parties d'acide acétique, 155 parties de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, 0,5 partie de peroxyde de dilauroyle, 3,0 parties (1,6 %) d'allylphosphonate de diméthyle, 38 parties (19,9 %) de tétrafluoroéthylène et 150 parties (78,5 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 65-85 °C pendant environ dix heures et demie. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 140 parties. La viscosité inhérente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,55 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

Phosphore 0,5 %, ce qui indique 2,4 % d'allylphosphonate de diméthyle.

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 73$$

71,2 % en poids de fluorure de vinylidène; 26,4 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Exemple 23. — On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 236 parties d'acide acétique, 9 parties (4,8 %) de butyrate de vinyle, 2 parties (1,1 %) d'acide itaconique, 0,3 partie de perbenzoate de tert-butyle, 35 parties (18,8 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (75,3 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 108-125 °C pendant environ sept heures et demie. On isole le polymère comme précédemment; rendement : 124 parties. La viscosité inhé-

rente du polymère sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide est de 0,45 à 25 °C.

L'analyse du polymère sec donne les résultats suivants :

$$\text{Rapport infra-rouge : } \frac{5,6 \text{ microns}}{3,3 \text{ microns}} = 0,565,$$

ce qui indique 1,41 % de carbonyle d'ester, soit 5,74 % de butyrate de vinyle.

Titration du groupement acide carboxylique : 0,07 meg de KOH par gramme de polymère, soit 0,46 % d'acide itaconique.

$$\frac{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2}{\text{Poids de CF}_2=\text{CH}_2 + \text{CF}_2=\text{CF}_2} \times 100 = 76$$

70,5 % en poids de fluorure de vinylidène; 22,3 % en poids de tétrafluoroéthylène.

Un revêtement du polymère est appliqué sur une feuille de téréphtalate de polyéthylène à partir d'une solution dans la méthyléthylcétone et il est cuit au four à 200 °C pendant une minute. Le revêtement transparent obtenu adhère bien à la pellicule de polyester, même après trempage dans l'eau pendant une heure.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

Un revêtement du polymère est appliqué à partir d'une solution dans la méthyléthylcétone sur de l'acier muni d'une couche d'impression au polyvinyl-dioxolane. Il donne aussi de bons résultats d'adhérence dans l'essai « Grid-Bend-Boil ».

Exemple 24. — On recommence comme à l'exemple 23 en utilisant 5 parties (2,4 %) d'acide itaconique, 8 parties (3,8 %) de butyrate de vinyle, 40 parties (18,8 %) de tétrafluoroéthylène et 160 parties (75,1 %) de fluorure de vinylidène et les mêmes quantités d'initiateur et de solvant. Après chauffage et isolement comme à l'exemple 23, le polymère a une viscosité inhérente de 0,50 sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide à 25 °C.

On combine 100 parties du polymère avec 50 parties de pigment bioxyde de titane rutile dans 830 parties de méthyléthylcétone. On applique ce mélange sur du ciment, et on obtient un revêtement présentant une bonne adhérence et une bonne résistance aux intempéries.

La même solution de revêtement pigmentée est appliquée sur un panneau d'acier revêtu d'une couche d'impression au polyvinyl-dioxolane. On trouve que le revêtement est bien plus résistant aux intempéries et à l'encrassement que les matières normales de revêtement du type alkyde pour acier revêtu d'une couche d'impression.

La même solution de revêtement pigmentée est

appliquée sur une feuille de résine vinylique rigide prévue pour service en plein air. On trouve que l'adhérence, la résistance aux intempéries et la résistance au dommage par la lumière solaire sont excellentes. La feuille de résine vinylique non revêtue n'a qu'une résistance modérée à la lumière solaire.

Exemple 25. — L'appareil de réaction utilisé dans cet exemple et dans les deux suivants consiste en un autoclave en Hastelloy B agité d'une capacité en eau de 1 500 parties, un système d'alimentation en gaz et un compresseur, un système d'alimentation en liquides et une pompe, et une soupape de décharge pour régler la pression de sortie de l'autoclave. Une solution de charge consistant en 0,43 partie de peroxyde de dilauroyle, 1,83 partie de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) et 537,7 parties d'acétate de 2,2,3,3-tétrafluoropropyle est refoulée sous 60 atmosphères et à raison de 540 parties par heure dans l'autoclave qui est maintenu sous une pression de 55 atmosphères et à 90 °C. En même temps, 240 parties de fluorure de vinylidène et 60 parties de tétrafluoroéthylène par heure sont comprimées en un mélange sous une pression d'environ 58-59 atmosphères et introduites dans l'autoclave.

Le produit est déchargé continuellement de l'autoclave sous la forme d'une solution à environ 20 % en poids du polymère dans l'acétate de tétrafluoropropyle à 70 °C.

La soupape de décharge est réglée de façon que le débit d'évacuation soit sensiblement égal au débit d'admission. On injecte un solvant dans la canalisation de sortie en aval de la soupape pour assurer l'évacuation du produit de la canalisation, car le polymère n'est pas complètement soluble aux températures plus basses que 50 °C. Le rendement en polymère est de 160 à 180 parties par heure (conversion de 53 à 60 %).

Le courant de produit venant de l'autoclave et dilué comme indiqué ci-dessus est refroidi au-dessous d'une température de 25-30 °C et mis en bouillie avec du tétrachlorure de carbone. La bouillie est refroidie au-dessous de 20 °C et les matières solides sont recueillies par filtration. Le gâteau de filtration est remis en bouillie avec du tétrachlorure de carbone, recueilli de nouveau, et desséché à un poids constant à 55-60 °C. L'analyse du polymère sec par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire indique 83 moles % de fluorure de vinylidène, ce qui correspond à 79 % en poids de fluorure de vinylidène. L'analyse chimique indique qu'une proportion de 1,4 % en poids de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) est entrée dans le polymère. La teneur en tétrafluoroéthylène est de 19,6 %. La viscosité inhérente sous la forme d'une solution à 0,5 % en poids dans le diméthylformamide est de 0,44.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-B il », on obtient un pellicul clair, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule du polymère.

Exemple 26. — On répète la réaction de l'exemple 24 en utilisant une température de réaction de 95 °C, une pression de réaction de 55 atmosphères, un débit d'alimentation en fluorure de vinylidène de 240 parties par heure, un débit d'alimentation en tétrafluoroéthylène de 60 parties par heure, un débit d'alimentation en solution de 420 parties par heure, et une solution consistant en 3,5 parties de peroxyde de dilauroyle, 20 parties de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) et 1 000 parties d'acétate de 2,2,3,3-tétrafluoropropyle.

Le polymère produit, qui est isolé comme à l'exemple 25 contient 60,0 % de fluor, 0,2 % de phosphore, et il a une viscosité inhérente de 0,46 sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide.

Exemple 27. — En utilisant l'appareil et le mode opératoire de l'exemple 25, une solution de charge consistant en 6 000 parties d'acétate de 2,2,3,3-tétrafluoropropyle, 6 parties de peroxyde de dilauroyle et 30 parties d'acrylate de tert-butyle est refoulée à raison de 450 parties par heure dans l'autoclave maintenu sous 55 atmosphères et à 100 °C. En même temps, 240 parties de fluorure de vinylidène et 60 parties de tétrafluoroéthylène par heure sont comprimées à 55 atmosphères sous la forme d'un mélange qui est introduit dans l'autoclave. Après un temps de réaction d'une heure environ, la température de réaction est abaissée à 88 °C. Débits d'alimentation : acrylate de tert-butyle, 2,24 parties par heure; peroxyde de dilauroyle, 0,45 partie par heure; et acétate de tétrafluoropropyle, 447,3 parties par heure.

Le produit est isolé comme à l'exemple 25, à ceci près qu'on utilise du méthanol au lieu de tétrachlorure de carbone pour former la bouillie de polymère. Le polymère contient 62,5 % de fluor, il a une viscosité inhérente de 0,51 sous la forme d'une solution à 0,5 % dans le diméthylformamide et il contient 1,5 % en poids d'acrylate de tert-butyle. On forme sur de l'aluminium une pellicule transparente et une pellicule pigmentée au bioxyde de titane. Dans les deux cas, on obtient de bons résultats à l'essai « Grid-Bend-Boil ».

On recommence comme à l'exemple 1 en utilisant 250 parties d'acide acétique, 1,3 partie de peroxyde de dilauroyle, 26 parties (12,9 %) de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), 35 parties (17,4 %) de tétrafluoroéthylène et 140 parties (69,7 %) de fluorure de vinylidène. On chauffe le mélange de polymérisation à 67-91 °C pendant huit heures environ. Après refroidissement, on isole le polymère

comme précédemment; rendement : 127 parties.

Quand le produit de cet exemple est soumis à l'essai « Grid-Bend-Boil », on obtient une pellicule claire, et son adhérence est classée comme bonne. Il n'y a pas d'indication d'un changement dans l'aspect de l'aluminium qui se trouve sous la pellicule de polymère.

L'analyse du polymère sec indique 1,2 % de phosphore, ce qui équivaut à 8,9 % de vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle) dans le polymère.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux exemples particuliers qui ont été décrits, et qu'on peut apporter à ceux-ci de nombreuses variantes.

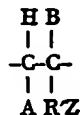
RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Des copolymères utilisables notamment comme matériaux de revêtement et d'isolation, comprenant de 50 à 97 % en poids de mailles dérivées du fluorure de vinylidène, de 2,5 à 49,5 % en poids de mailles dérivées du tétrafluoroéthylène, de 0,1 à 10 % en poids de mailles dérivées d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé, ces copolymères ayant une viscosité inhérente de 0,35 à 2 sous la forme de solutions, à 0,5 % en poids dans le diméthylformamide à 25 °C.

2° Des copolymères comme spécifiés au paragraphe 1°, présentant des particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Les mailles du troisième groupe, qui sont dérivées d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé, sont représentées par la formule empirique :



dans laquelle A est l'hydrogène, un radical alcoyle de C₁ à C₁₀ ou R'Z; B est l'hydrogène, un radical alcoyle en C₁ ou C₂, le chlore ou R'Z; R' est -C_nH_{2n}, où n est un nombre de 0 à 10 et Z est -CO₂R'', -SO₃R'' ou -P(O)(OR'')₂, R'' étant l'hydrogène, un radical alcoyle de C₁ à C₆, un radical monochloro-alcoyle de C₁ à C₆, un métal alcalin ou le groupement ammonium;

b. Les copolymères comprennent de 65 à 80 % en poids de mailles dérivées du fluorure de vinylidène, de 15 à 30 % en poids de mailles dérivées du tétrafluoroéthylène, de 0,3 à 5,0 % en poids de mailles dérivées d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé, et ils ont une viscosité inhérente de 0,4 à 1 sous la forme de solutions à 0,5 % en poids dans le diméthylformamide à 25 °C;

c. Les mailles dérivées du tétrafluoroéthylène sont remplacées, à raison de jusqu'à 50 % du

poids du tétrafluoroéthylène présent, par des mailles dérivées d'un ester vinylique de formule CH₂=CHO₂CR, dans laquelle R est un groupement alcoyle de 1 à 17 atomes de carbone;

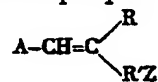
d. Les mailles du troisième groupe dérivent du vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle);

e. Les mailles du troisième groupe dérivent de l'acide itaconique.

3° Un procédé de préparation d'un copolymère de fluorure de vinylidène, de tétrafluoroéthylène et d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé, qui consiste à chauffer sous pression à des températures d'environ 60 à 140 °C au moins 50 % en poids de fluorure de vinylidène, de 2,5 à 49,5 % en poids de tétrafluoroéthylène et de 0,1 à 10 % en poids d'un composé aliphatique oléfiniquement non saturé copolymérisable, ce chauffage étant effectué en présence d'un solvant pratiquement inerte et d'un initiateur à radicaux libres.

4° Des modes de mise en œuvre du procédé selon le paragraphe 3°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le composé aliphatique oléfiniquement non saturé a la formule empirique :



dans laquelle les symboles ont les significations spécifiées au paragraphe 2a;

b. Ce composé est un hydrocarbure aliphatique oléfiniquement non saturé (ou un hydrocarbure aliphatique halogéné) contenant 1 ou 2 radicaux acides choisis parmi -CO₂R'', -SO₃R'' et -P(O)(OR'')₂ où R'' est H, un radical alcoyle de C₁ à C₆, un radical monochloro-alcoyle de C₁ à C₆, un métal alcalin ou un groupement ammonium;

c. Une proportion allant jusqu'à 50 % du poids du tétrafluoroéthylène utilisé est remplacée par un ester vinylique de formule CH₂=CHO₂CR, dans laquelle R est un groupement alcoyle de 1 à 17 atomes de carbone.

5° A titre de produits industriels nouveaux, des matériaux revêtus d'une pellicule d'un copolymère selon les paragraphes 1° ou 2°, ou préparés par un procédé selon les paragraphes 3° ou 4°.

6° Des modes de réalisation de ces matériaux, présentant les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

a. Ce matériau est un article manufacturé comportant une surface solide revêtue d'une pellicule flexible adhérente du copolymère;

b. La pellicule de copolymère est pigmentée.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Par procuration :

L.-A. DE BOISSÉ